

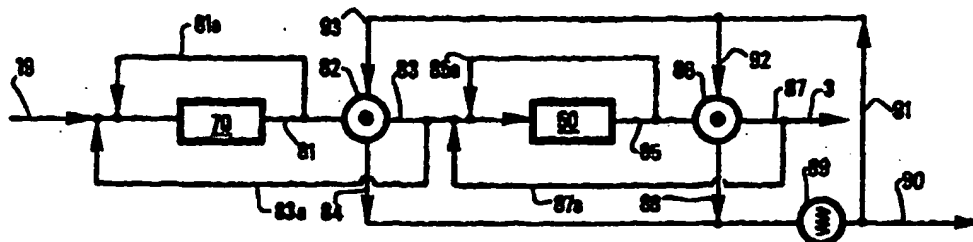


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 15/08, 7/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 96/20908 (43) Date de publication internationale: 11 juillet 1996 (11.07.96)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01739 (22) Date de dépôt international: 27 décembre 1995 (27.12.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/15897 29 décembre 1994 (29.12.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue du Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MIKITENKO, Paul [FR/FR]; 25, résidence Orée-de-Marly, F-78590 Noisy-le-Roy (FR). MacPHERSON, Stuart, R. [US/US]; 140 Highland Avenue, Piedmont, CA 94611 (US). (74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(S4) Title: PARAXYLENE SEPARATION PROCESS COMPRISING AT LEAST TWO HIGH TEMPERATURE CRYSTALLIZATION STAGES

(54) Titre: PROCÉDE DE SEPARATION DE PARAXYLENE COMPORTANT AU MOINS DEUX ETAGES DE CRISTALLISATION A HAUTE TEMPERATURE



(57) Abstract

Process for producing very pure paraxylene from a charge containing a mixture of aromatic hydrocarbons having from 7 to 9 carbon atoms, wherein is circulated at least a portion of the charge in a zone adapted to enrich a first fraction with paraxylene and at least a portion of said first fraction is purified by at least one temperature crystallization in at least one crystallization zone, the process being characterized in that the first paraxylene-enriched fraction is crystallized in a crystallization zone comprising at least two high temperature crystallization stages (50, 70), and preferably between + 10 and - 25 °C. The paraxylene enriching zone may be a very low temperature crystallization, a selective adsorption or a toluen dismutation zone.

(57) Abrégé

Procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone adaptée à enrichir une première fraction en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de cristallisation comprenant au moins deux étages (50, 70) de cristallisation à haute température, et avantageusement entre + 10 et - 25 °C. La zone d'enrichissement en paraxylène peut être une cristallisation à très basse température, une adsorption sélective ou une zone de dismutatio du toluène.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	M	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**PROCÉDÉ DE SÉPARATION DE PARAXYLÈNE COMPORTANT AU MOINS DEUX ÉTAGES DE
CRISTALLISATION À HAUTE TEMPÉRATURE**

- 5 L'invention concerne un procédé de séparation et de préparation de paraxylène à partir d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques comportant des isomères du xylène.

Les isomères du xylène sont l'orthoxylène, le métaxylène, le paraxylène et l'éthylbenzène. L'application principale de l'invention est l'obtention de paraxylène à
10 un degré de pureté suffisant pour la synthèse par exemple de l'acide téréphtalique, utilisé dans la préparation de fibres synthétiques et notamment du polyester.

La demanderesse a décrit dans un brevet FR 2 681 066 (US 5 284 992) incorporé
15 comme référence, un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant essentiellement des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone.

Ce procédé comprend la combinaison d'une étape d'enrichissement qui est une
20 adsorption sélective sur un adsorbant en lit mobile simulé d'une charge contenant essentiellement les isomères du xylène qui permet d'enrichir substantiellement en paraxylène un premier effluent d'adsorption, et d'une purification qui est une cristallisation dans au moins une unité de cristallisation fonctionnant à haute température de l'effluent enrichi en paraxylène de façon à obtenir du paraxylène à très haute pureté, la liqueur mère étant recyclée à l'étape d'adsorption.

25 Cette cristallisation à haute température correspond à la seconde étape de cristallisation des procédés conventionnels de cristallisation (Chevron, Arco) qui comprennent en général une première cristallisation à basse température (-40 à -70°C) et une seconde cristallisation pour purifier à haute température (0 à -20°C
30 par exemple) des cristaux obtenus préalablement refondus.

Par ailleurs, une seconde fraction appauvrie en paraxylène et donc enrichie en ortho et en méta-xylène ainsi qu'en éthylbenzène, délivrée par l'unité d'adsorption sélective, est envoyée dans une unité d'isomérisation pour augmenter sa concentration
35 en paraxylène à une valeur proche de l'équilibre et sensiblement voisine ou supérieure à la composition de la charge initiale d'hydrocarbures et l'isomérat obtenu peut alors être recyclé à l'adsorption.

Dans l'enchaînement adsorption, cristallisation et isomérisation décrit, divers types d'impuretés peuvent apparaître dans les différents effluents et entraîner des perturbations dans la marche des unités qui nuisent au rendement obtenu et à la pureté du paraxylène récupéré.

5

Tout d'abord, lors de l'isomérisation de la fraction appauvrie en paraxylène, des hydrocarbures oléfiniques peuvent être produits en quantité variable suivant les valeurs des pressions partielles d'hydrogène introduit. La formation subséquente de polymères et leur passage dans l'unité d'adsorption peuvent entraîner de sérieux problèmes de circulation à travers l'adsorbant, voire sa désactivation.

10

De plus, des hydrocarbures paraffiniques et naphténiques à 8 et 9 atomes de carbone dont la volatilité est comprise entre celle du toluène, solvant de désorption par exemple, et celle des xylènes, sont des produits intermédiaires de la conversion de l'éthylbenzène en xylènes lors de l'isomérisation et leur accumulation peut s'avérer préjudiciable.

15

Par ailleurs, des hydrocarbures aromatiques à 9 atomes de carbone, présents en faible proportion et mal séparés dans des colonnes de distillation peuvent être nuisibles au procédé, tout comme des aldéhydes et des cétones plus lourds que la charge initiale, qui se forment lorsque de l'oxygène se trouve accidentellement dissout.

20

Enfin, un autre problème est lié à la présence de méthanol. Cet alcool est parfois rajouté en faible proportion dans les mélanges de xylènes à cristalliser pour éviter la cocrystallisation d'eau et de paraxylène.

25

En effet, les mélanges de C₈ aromatiques secs sont relativement hygroscopiques et lors du passage dans les centrifugeuses de la suspension de cristaux de paraxylène dans la liqueur mère, de l'eau contenue dans l'air ambiant peut être absorbée dans la liqueur mère et cette eau peut éventuellement cristalliser en liaison avec la température de cette liqueur mère.

30

De plus, certains échangeurs peuvent présenter des fuites et de l'eau peut passer accidentellement dans le mélange à cristalliser.

35

Un objet de l'invention est d'améliorer la récupération du paraxylène produit et de minimiser le coût énergétique, notamment de l'étape de purification.

5 Un autre objet de l'invention est de remédier à ces inconvénients et de limiter notamment la teneur de ces diverses impuretés dans la section adsorption pour chercher à l'optimiser, dans la mesure où l'adsorbant est très sensible aux impuretés de la charge de la zone d'adsorption.

10 La présente invention concerne un procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone dite d'enrichissement adaptée à enrichir une première fraction en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction dans une zone dite de purification par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on cristallise ladite 15 première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de purification comprenant au moins deux étages de cristallisation à haute température, et avantageusement entre +10 et -25°C.

20 Chaque étape de cristallisation peut comprendre un ou plusieurs cristalliseurs.

Par cristallisation à haute température du paraxylène, on entend une cristallisation d'une solution ou suspension de paraxylène déjà enrichie en paraxylène qui correspond à ce que la littérature appelle une étape de purification. Par exemple, le brevet 25 US 2 866 833 incorporé comme référence mentionne une étape de purification du paraxylène à -34°C.

Selon une première variante, la zone d'enrichissement de la première fraction à au moins 30% poids en paraxylène peut être au moins une zone de cristallisation à très 30 basse température, par exemple inférieure à -40°C, dite section de récupération (section recovery) dans laquelle on introduit une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone, comme celle décrite selon le brevet US 2 866 833 ou comme celles décrites selon le brevet US 5 329 061, incorporés comme références. Cette zone d'enrichissement délivre une suspension de 35 cristaux qui est séparée dans une zone de séparation et les cristaux récupérés sont fondus et constituent une partie au moins de ladite première fraction à purifier par la suite. De plus, une liqueur mère résultant de la séparation peut être isomérisée dans

une zone d'isomérisation et l'isomérat au moins en partie recyclé vers la zone d'enrichissement (section de récupération).

5 Selon une deuxième variante, la zone d'enrichissement en paraxylène peut être une zone d'adsorption sélective de la charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone et délivrant la fraction enrichie en paraxylène.

10 Selon une troisième variante, la zone d'enrichissement en paraxylène peut être une zone de dismutation d'une charge consistant essentiellement en toluène et utilisant du catalyseur sélectivé par du coke ou du silicium selon les brevets US4.117.026, 4.097.543, 4.851.604, 5.173.461, 5.243.117 et 5.321.183 incorporés comme références. L'effluent de dismutation comprenant des xylènes, du benzène et du toluène qui n'a pas réagi, est avantageusement débarrassé par distillation du benzène et du toluène.

15 Il est avantageux de disposer en sortie de la zone d'enrichissement, c'est-à-dire par exemple de la zone d'adsorption sélective telle que décrite dans le brevet US 5 284 992 de la Demanderesse, d'un effluent contenant plus de 50% en poids de paraxylène et de préférence de 75 à 98%.

20 Une autre alternative de production de paraxylène peut concerner la combinaison d'une étape d'adsorption, d'une isomérisation et d'une cristallisation à un seul étage à haute température.

25 Suivant une variante de l'invention, le procédé comprend en combinaison une opération d'adsorption et une opération de cristallisation. Suivant cette variante, au moins une partie de la charge et/ou des produits résultant de la cristallisation, par exemple la liqueur mère, subit une opération de traitement à la terre. Au moins une partie de l'effluent résultant de l'opération de traitement à la terre est recyclée pour subir une
30 opération d'adsorption.

La présente invention s'applique également à un procédé comportant en combinaison en plus des opérations d'adsorption et de cristallisation une étape d'isomérisation. Dans ce cas au moins une partie de l'isomérat pourra être traitée à la terre.

35

La présente invention concerne par ailleurs un procédé de séparation et de récupération du paraxylène à partir d'une charge pouvant contenir du métaxylène, ce procédé comprenant en combinaison une opération d'adsorption et une opération de cristallisation. Selon ce procédé, une partie au moins de la liqueur mère issue de l'opération de cristallisation est purifiée par distillation avant d'être recyclée à l'opération d'adsorption.

L'invention concerne également un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques en C₈, procédé dans lequel notamment :

- on met en contact dans au moins une zone d'adsorption, ladite charge contenant au moins du métaxylène, du paraxylène avec au moins un adsorbant en présence d'au moins un solvant de désorption approprié dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction contenant du solvant, du métaxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène et une seconde fraction contenant du solvant du paraxylène substantiellement enrichi ;
- on distille la première fraction en vue de récupérer un mélange métaxylène et éventuellement éthylbenzène, et/ou orthoxylène ;
- on isomérisé au moins en partie ledit mélange dans des conditions appropriées dans au moins une zone d'isomérisation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ;
- on distille ladite deuxième fraction en vue d'obtenir du paraxylène substantiellement enrichi et on procède à une cristallisation du paraxylène substantiellement enrichi avec obtention d'une part d'une liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers l'étape d'adsorption et d'autre part des cristaux de paraxylène.

Suivant une autre variante de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut faire circuler au moins une partie choisie parmi au moins en partie la charge, au moins en partie l'isomérat et au moins en partie la liqueur mère dans au moins une zone de traitement à la terre ou matériau équivalent et l'on récupère un premier

effluent que l'on introduit au moins en partie dans la zone d'adsorption pour produire les dites première et deuxième fractions soutirées de la zone d'adsorption.

5 Plus précisément, l'invention concerne un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques en C₈, le procédé comprenant les étapes suivantes :

10 a) on met en contact dans au moins une zone d'adsorption, ladite charge contenant du métaxylène, du paraxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxyène avec un adsorbant en présence d'un solvant de désorption approprié dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction contenant du solvant, du métaxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxyène et une seconde fraction contenant du solvant et du paraxylène substantiellement enrichi ;

15 b) on distille la première fraction pour séparer le solvant d'une part et le mélange métaxylène et éventuellement éthylbenzène, et/ou orthoxyène d'autre part ;

20 c) on isomérisé ledit mélange dans des conditions appropriées dans une zone d'isomérisation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle au moins en partie vers l'étape a) ;

d) on distille la deuxième fraction et l'on récupère le solvant d'une part et du paraxylène substantiellement enrichi ;

25 e) on procède à une cristallisation du paraxylène de l'étape d) dans au moins une zone de cristallisation à haute température, comprise avantageusement entre + 10°C et - 25°C et l'on obtient par séparation d'une part une liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers l'étape a) et d'autre part des cristaux de paraxylène imbibés de liqueur mère ;

30 f) On lave les cristaux de paraxylène avec un solvant de lavage approprié dans au moins une zone de lavage et l'on récupère des cristaux de paraxylène à un très grand degré de pureté ;

35

Selon une autre variante de l'invention, on peut faire circuler au moins une partie choisie parmi la charge, l'isomérat et la liqueur mère dans au moins une zone de traitement à la terre et l'on récupère un premier effluent que l'on introduit dans la zone d'adsorption pour produire les dites première et deuxième fractions de l'étape (a).

Une partie au moins de la charge d'hydrocarbures peut être prétraitée dans un réacteur de traitement à la terre. Il peut être avantageux que l'isomérat soit envoyé dans un réacteur de traitement à la terre avant d'être envoyé dans l'adsorption. Ces réacteurs peuvent être indépendants ou ne former qu'un réacteur unique, éventuellement commun à celui qui traite la liqueur mère.

Ces traitements à la terre permettent d'éliminer au moins en partie les oléfines créées notamment dans l'étape d'isomérisation et une partie au moins des impuretés lourdes, qui circulent dans la boucle adsorption, cristallisation et isomérisation.

Différentes variantes peuvent être envisagées :

La liqueur mère peut être avantageusement introduite au moins en partie dans une colonne de distillation en aval de la zone d'isomérisation. Cette colonne traite aussi l'effluent de la zone d'isomérisation et délivre une fraction de tête contenant des composés légers (air, eau, méthanol, C₇⁻) et une autre fraction contenant un mélange distillé de liqueur mère et d'isomérat que l'on introduit ensuite dans la zone de traitement à la terre.

Une fraction de queue de distillation contenant des composés lourds peut aussi être soutirée de cette colonne de distillation, ce qui permet de diminuer la taille des installations aval.

Une partie de la liqueur mère peut aussi être mélangée à l'effluent quel qu'il soit, sortant de la zone de traitement à la terre, que ce soit l'effluent résultant de la circulation de l'isomérat, de la liqueur mère et de la charge, dans la zone de traitement à la terre ou l'effluent résultant de la circulation dans la zone de traitement à la terre, de ces derniers et de la fraction de distillation contenant ledit mélange distillé de liqueur mère et d'isomérat, avant d'être introduits dans la zone d'adsorption sélective.

L'effluent résultant de ces dernières variantes peut être distillé dans au moins une colonne à distiller (colonne dite rerun) qui délivre une fraction de queue contenant des composés lourds et une fraction de tête qui est introduite dans la zone d'adsorption avec éventuellement une partie de la liqueur mère.

5

Les conditions d'adsorption ou d'élimination des composés indésirables sur la terre sont, en règle générale, les suivantes :

- Température : 100 à 300° C, de préférence 160 à 230° C
- 10 • Vitesse spatiale horaire : 1 à 8, de préférence 1 à 4
(Volume horaire de charge par volume de terre)
- Type de terre : aluminosilicates naturels activés, par exemple la terre référencée F54 chez ENGELHARD.
- Pression : 3 à 100 bar, de préférence 4 à 20 bar.

15

La colonne de distillation suivant l'isomérisation a en général les caractéristiques suivantes :

- Pression : 1 à 20 bar, de préférence 3 à 8 bar
- 20 • Température en fond : 150 à 280° C, de préférence 200 à 240° C
- Nombre de plateaux : 30 à 80, de préférence 50 à 70.

La colonne à distiller dite rerun située entre la zone de traitement à la terre et la zone d'adsorption sélective a habituellement les caractéristiques suivantes :

25

- Pression : 1 à 20 bar, de préférence 3 à 8 bar
- Température en fond : 160 à 290° C, de préférence 210 à 250° C
- Nombre de plateaux : 40 à 200, le plus souvent 50 à 90.

30 Selon une autre caractéristique de l'invention, on peut être amené à contenir la teneur en constituants de volatilité intermédiaire à un niveau tolérable. Dans ce cas, au moins une partie de la liqueur mère peut être purgée avant d'être introduite dans la zone de traitement à la terre.

35 Il peut aussi être avantageux de purger au moins en partie le solvant de désorption résultant des étapes (b) et (d) de distillation de la fraction appauvrie ou de la fraction

enrichie en paraxylène avant qu'il ne soit recyclé et de compenser la purge du solvant par un apport de solvant frais, soit dans la charge soit en amont de la zone d'adsorption.

5 Comme il a été indiqué, il est possible de recycler la liqueur mère de cristallisation en des endroits différents de l'installation selon l'importance des teneurs en composés indésirables mais il peut être avantageux de combiner entre eux ces différents recyclages, par exemple, lorsqu'il s'agit de réutiliser des équipements existants pour la distillation de l'isomérat, le traitement à la terre ou la distillation dite de rerun et lorsque l'un de ces équipements est déjà opéré à son débit maximum.

10

On peut aussi combiner ces différents recyclages et ces purges lorsqu'on cherche à faire baisser la teneur en une impureté dans la boucle sans chercher à l'éliminer totalement.

15 L'étape de cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène provenant de la zone d'enrichissement est en général réalisée, comme il a été mentionné ci-dessus, à haute température par exemple entre + 10 et -30°C et de préférence + 10 et -25°C. La température est habituellement choisie en fonction de la concentration en paraxylène que l'on souhaite avoir dans la liqueur mère, et du coût économique de l'opération de
20 cristallisation.

On peut dans ces conditions réaliser une cristallisation du paraxylène en un seul étage lorsque le paraxylène recueilli par exemple en tant qu'extrait de l'unité d'adsorption a une pureté supérieure, par exemple, à 85%.

25

Mais il peut être avantageux, notamment pour des raisons économiques de réaliser une cristallisation en plusieurs étages, par exemple une première cristallisation à une température T1 comprise entre +10 et -10°C, et une seconde cristallisation à une température T2, inférieure à T1, comprise entre 0 et -25°C.

30

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on effectue une cristallisation à un seul étage, du paraxylène de l'étape (d), on récupère une suspension de cristaux dans la liqueur mère, on sépare les cristaux de la liqueur mère dans une zone de séparation, on lave les cristaux obtenus avec le solvant de lavage, on récupère une
35 liqueur de lavage, on recycle une partie au moins de la liqueur mère et une partie au

moins de la liqueur de lavage et on fond complètement les cristaux de paraxylène de façon à obtenir un courant liquide de paraxylène fondu.

5 Selon un second mode de réalisation de l'invention mettant en oeuvre une première variante d'une cristallisation à deux étages de la fraction enrichie en paraxylène, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) dans une première zone de cristallisation à une température T_1 , on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on recycle une partie au moins de la première liqueur mère vers la zone d'adsorption ou
10 de cristallisation à très basse température, on fond les premiers cristaux séparés et on les cristallise dans une deuxième zone de cristallisation à une température T_2 supérieure à T_1 , on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère
15 dans une seconde zone de séparation, on lave les seconds cristaux avec le solvant de lavage approprié dans la seconde zone de séparation, on récupère une liqueur de lavage, on recycle au moins en partie la seconde liqueur mère et une partie au moins de la liqueur de lavage vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation et on fond complètement les seconds cristaux de
20 paraxylène de façon à obtenir un courant liquide de paraxylène fondu.

Par exemple, la température T_1 de la première cristallisation peut être de -5 à -25°C alors que la température T_2 de la seconde cristallisation peut être de +10 à -5°C.

25 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, mettant en oeuvre une deuxième variante d'une cristallisation à deux étages, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) dans une première zone de cristallisation à une température T_1 , on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère
30 dans une première zone de séparation, on lave éventuellement les premiers cristaux avec le solvant de lavage dans la première zone de séparation, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à une température T_2 inférieure à la température T_1 , on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on lave les
35

seCONDS cristaux avec le solvant de lavage dans la seconde zone de séparation, on récupère une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on mélange les premiers et les seconds cristaux de paraxylène, on les fond complètement et on récupère un
5 courant de paraxylène fondu.

Par exemple, la première cristallisation peut être réalisée à une température T1 comprise entre +10 et -10°C alors que la seconde T2, inférieure à T1, peut être réalisée entre 0 et -25°C.

10

Selon un autre mode de mise en oeuvre de l'invention comportant une cristallisation à plusieurs étages, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) et de cristaux partiellement fondus ou éventuellement fondus, recyclés provenant d'une seconde cristallisation ci-après, dans une première zone de cristallisation à une
15 température T1, on récupère une suspension de cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on lave lesdits cristaux, on les fond et on récupère un courant de paraxylène fondu, on cristallise un partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à une température T2 inférieure à la
20 température T1, on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on récupère une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on fond éventuellement les seconds cristaux et on recycle les cristaux
25 éventuellement fondus vers la première zone de cristallisation pour les recristalliser avec le paraxylène de l'étape (d) à la température T1.

Une autre variante peut consister à fondre partiellement les seconds cristaux et à recycler la suspension obtenue vers la première zone de cristallisation pour la
30 recristalliser avec le paraxylène de l'étape (d) à la température T1.

Selon un autre mode de mise en oeuvre particulièrement avantageux, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) dans une première zone de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension de premiers
35 cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on

cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à une température T2 inférieure à T1, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on récupère la seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on récupère les premiers cristaux et les seconds cristaux et on les lave dans au moins une zone de séparation et de lavage à contre courant avec le solvant de lavage approprié, on récupère d'une part une liqueur de lavage qui est recyclée au moins en partie vers la première zone de cristallisation, on récupère d'autre part des cristaux de paraxylène, on les fond complètement dans une zone de fusion et on recueille un courant de paraxylène fondu.

L'invention concerne également un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques en C₈, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) on met en contact dans au moins une zone d'adsorption (8), ladite charge (1) contenant du métaxylène, du paraxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène avec un adsorbant en présence d'un solvant de désorption approprié dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction contenant du solvant, du métaxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène et une seconde fraction contenant du solvant et essentiellement du paraxylène substantiellement enrichi ;
- 20 b) on distille (12) la première fraction pour séparer le solvant d'une part et le mélange métaxylène et éventuellement éthylbenzène, et/ou orthoxylène d'autre part ;
- 25 c) on isomérisise ledit mélange dans des conditions appropriées dans une zone d'isomérisation (21) et l'on récupère un isomérat (2) que l'on recycle au moins en partie vers l'étape a) ;
- 30 d) on distille (16) la deuxième fraction et l'on récupère le solvant d'une part et du paraxylène substantiellement enrichi ;
- 35 e) on procède à une cristallisation du paraxylène de l'étape d) dans au moins une zone de cristallisation (5a, 5b) à haute température, comprise avantageusement entre

+ 10°C et - 25°C et l'on obtient par séparation d'une part une liqueur mère que l'on recycle (3) au moins en partie vers l'étape a) et d'autre part des cristaux de paraxylène imbibés de liqueur mère ;

- 5 f) On lave les cristaux de paraxylène avec un solvant de lavage approprié dans au moins une zone de lavage et l'on récupère des cristaux de paraxylène à un très grand degré de pureté ;

- 10 le procédé étant caractérisé en ce qu'au moins une partie de la liqueur mère (3) (33) est introduite dans une colonne de distillation, on obtient une fraction contenant de la liqueur mère purifiée, fraction qui est envoyée ensuite dans la zone (8) d'adsorption.

- 15 Bien entendu on ne sortira pas du cadre de la présente invention en utilisant un autre solvant de désorption que le toluène tel notamment le paradiéthylbenzène (PDEB), ce solvant étant plus lourd que les xylènes, sera récupéré en fond de certaines colonnes alors que le toluène l'était en tête.

- 20 L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant de manière non limitative plusieurs modes de mise en oeuvre de l'invention, parmi lesquelles :

- la figure 1 représente de manière schématique le procédé et les diverses possibilités de recyclage de l'isomérat et de la liqueur mère de cristallisation vers l'adsorption via un traitement à la terre.
- les figures 2 et 3 illustrent une purification du paraxylène par cristallisation à un seul étage.
- les figures 4 et 5 montrent une purification du paraxylène par cristallisation à double étage, le premier étant plus froid que le second.
- les figures 6 à 10 représentent une purification du paraxylène par cristallisation à double étage, le premier étant plus chaud que le second.

- 30 Les conditions opératoires et l'adsorption en lit mobile simulé (contre courant par exemple) sont choisies de façon que la première fraction contenant le métaxylène, l'orthoxylène et l'éthylbenzène soit un raffinat et la deuxième fraction contenant essentiellement le paraxylène soit un extrait. Ces conditions sont décrites dans le
- 35 brevet US 5 284 992.

On véhicule par une ligne 1 une charge comprenant environ 20% d'éthylbenzène, 18% de paraxylène, 45% de métaxylène et 17% d'orthoxylène. On y joint par une ligne 2 un effluent recyclé dont la teneur en éthylbenzène est sensiblement plus faible, typiquement 8 à 13% et qui contient des impuretés. Par des lignes 3 et 30, on introduit un autre effluent recyclé dont la teneur en paraxylène est plus forte, typiquement 25 à 45%. Une ligne 4 récupère la charge et ces deux effluents, elle véhicule un mélange de composition approximative, paraxylène 20 à 22,5, éthylbenzène 9 à 14%, orthoxylène 20 à 22,5%, métaxylène 45 à 50% qui est introduit dans une zone d'adsorption 8 en contre-courant simulé comprenant une ou plusieurs colonnes 6 et/ou 7 remplies d'un adsorbant zéolitique, chacune des colonnes étant divisée en un nombre limité de lits, le nombre des lits de chaque colonne pouvant être compris entre 4 et 20, la productivité exprimée par rapport au paraxylène produit étant d'environ 0,07 m³ par m³ de tamis et par heure exprimée aux conditions ambiantes. On désorbe par du toluène, à raison d'environ 1,45 m³ de toluène par m³ de charge, la température opératoire étant à peu près 160°C. On soutire de cette unité par une ligne 10 un raffinat appauvri en paraxylène contenant essentiellement du toluène, du métaxylène, de l'éthylbenzène et de l'orthoxylène et par une ligne 9 un extrait de composition enrichie en paraxylène contenant essentiellement du toluène et du paraxylène, l'impureté majeure étant l'éthylbenzène. Le raffinat est introduit dans une colonne à distiller 12 (température de tête 125°C, température de fond 160°C par exemple). On soutire en tête par une ligne 14 du toluène (environ 30 % de la quantité introduite dans l'adsorption par exemple) contenant par exemple, moins de 2 % de composés C₈ aromatiques et l'on soutire en fond de cette colonne par une ligne 15 un liquide (raffinat débarrassé du solvant) riche en éthylbenzène, en métaxylène et en orthoxylène et appauvri en paraxylène (moins de 3 % par exemple) que l'on envoie dans une unité d'isomérisation 21. Ce raffinat est mis en contact avec de l'hydrogène introduit par une ligne 20 et avec un catalyseur à base de mordenite et de platine sur alumine à environ 380°C. Une ligne 22 conduit l'isomérat de la sortie du réacteur vers un ballon de séparation des constituants gazeux (non représenté sur la figure), puis vers une colonne à distiller 23 (température de tête 90°C, température de fond 160°C par exemple). On soutire en tête par une ligne 24 des hydrocarbures de C₁ à C₅, de l'hexane, du cyclohexane, du benzène et du toluène et en fond de cette colonne par une ligne 2, un effluent contenant 8 à 13% d'éthylbenzène, 21 à 24% de paraxylène, 21 à 24% d'orthoxylène, de 45 à 50% de métaxylène et des impuretés, qui est recyclé vers la zone d'adsorption 8.

- La ligne 9 introduit l'extrait dans une colonne à distiller 16 d'où l'on soutire en tête du toluène à moins de 2 % de composés C₈ aromatiques (environ 70 % de la quantité introduite dans l'adsorption par exemple) qui est recyclé par des lignes 17 et 11 vers l'alimentation en solvant de désorption de l'unité d'adsorption. En fond de colonne 16 à environ 160°C on soutire un courant enrichi en paraxylène (à environ 90% de paraxylène) au moyen d'une ligne 19 qui le conduit dans une unité de cristallisation 5a à un étage par exemple fonctionnant à environ -10°C. Dans cette unité 5a, 5b on produit des cristaux de paraxylène qui sont en suspension dans une liqueur mère. Les cristaux sont séparés dans au moins une centrifugeuse 5b par exemple et lavés dans la centrifugeuse. On recueille d'une part une liqueur mère appauvrie en paraxylène (environ 54 %) qui est recyclée par la ligne 3 vers la zone d'adsorption 8 via des zones de traitement à la terre et de distillation discutées plus loin et d'autre part des cristaux de paraxylène, que l'on fond. Le solvant de lavage, le toluène par exemple est amené par une ligne 18 et peut provenir comme représenté sur la figure, de l'unité de distillation du raffinat 12 et/ou encore de l'unité de distillation de l'extrait 16. On récupère de l'unité 5b, et après une distillation des cristaux fondus non représentée, du paraxylène liquide de pureté par exemple égale à 99,75% par une ligne 25 et du toluène que l'on recycle (ligne non représentée).
- La figure 2 illustre plus précisément les étapes de cristallisation et de traitement aval des cristaux de paraxylène avec un lavage au toluène. Selon cette figure, l'unité de cristallisation 50 à un seul étage reçoit la charge de cristallisation, (l'extrait distillé), par la ligne 19. On récupère par une ligne 51 des cristaux en suspension dans une liqueur mère qui sont séparés au moins en partie dans au moins une centrifugeuse 52. Une liqueur mère contenant par exemple 54 % de paraxylène est soutirée et recyclée au moins en partie vers la zone d'adsorption 8 par les lignes 53 et 3, une autre partie pouvant être recyclée vers la zone de cristallisation 50 par une ligne 53a. Une partie des cristaux en suspension dans la liqueur mère peut aussi être recyclée dans la zone de cristallisation par une ligne 51a.
- On introduit ensuite, comme solvant de lavage, dans la centrifugeuse 52, du toluène recyclé provenant d'une colonne de distillation 60 amené par une ligne 56 et du toluène apporté par une ligne 57 de solvant frais provenant de la ligne 18. Une liqueur de lavage est recueillie séparément par une ligne 54 raccordée à la centrifugeuse 52, et elle est recyclée au moins en partie dans l'unité de distillation du raffinat 12.

Les cristaux lavés de paraxylène sont soutirés par une ligne 55, fondus complètement dans une zone de fusion 58 et introduits dans la colonne de distillation 60 par une ligne 59. On récupère en fond de colonne du paraxylène liquide de très haute pureté et en tête de colonne, du toluène qui est recyclé en partie au moins dans la centrifugeuse 52. On a
5 utilisé au moins une centrifugeuse pour séparer les cristaux et la liqueur mère. On aurait pu utiliser aussi au moins un filtre rotatif à la place de la centrifugeuse.

Selon une variante non illustrée, la centrifugeuse peut être remplacée par au moins une colonne de séparation et de lavage à contre-courant, décrite dans les brevets
10 US 4 475 355, US 4 481 169 incorporés comme références, la colonne NIRO par exemple. Dans ce cas, la liqueur mère et la liqueur de lavage sont une seule et même liqueur qui est éventuellement distillée avant d'être recyclée, en partie au moins, vers la zone d'adsorption, via les zones de traitement à la terre et de distillation, et en partie éventuellement dans la zone de cristallisation.

15 Selon une autre variante illustrée par la figure 3, on peut utiliser un autre solvant de lavage tel que le paraxylène fondu provenant de la zone de fusion 58. Dans ce cas de figure comportant les mêmes références pour les mêmes organes que ceux de la figure 1, une partie au moins du paraxylène fondu est introduite à contre-courant de
20 la suspension 51, par une ligne 59b dans une colonne à contre-courant 80, type colonne NIRO par exemple et est utilisée pour laver dans la colonne les cristaux de paraxylène. Une partie au moins du paraxylène fondu introduit dans la colonne y cristallise.

25 Les cristaux récupérés de la colonne par la ligne 55 sont ensuite fondus dans la zone de fusion 58 et le paraxylène liquide de très haute pureté est récupéré par la ligne 59.

La liqueur de lavage et la liqueur mère sont récupérées en même temps par la ligne 53 et sont recyclées vers la zone d'adsorption 8, une partie pouvant être recyclée vers la
30 zone de cristallisation 50.

Si l'on utilisait un solvant de lavage, par exemple le pentane, autre que le solvant de désorption (toluène) et le paraxylène fondu, on reproduirait le procédé décrit selon la figure 2, sauf que la liqueur de lavage provenant de la centrifugeuse 52 devrait être
35 débarrassée du solvant par une distillation subséquente (non représentée sur la

figure) avant d'être recyclée à l'adsorption ou à la cristallisation. Le solvant distillé est alors recyclé dans la centrifugeuse.

5 On pourrait également reproduire le procédé selon la figure 3 avec une colonne de lavage et à contre courant et un solvant de lavage autre que le paraxylène fondu et que le solvant de désorption. Dans ce cas, après la fusion complète des cristaux, on distille un courant de paraxylène fondu contenant du solvant de lavage, on récupère, en tête du solvant que l'on recycle au moins en partie dans la colonne de lavage et en fond, du paraxylène de très haute pureté. La liqueur mère comprenant la liqueur de lavage est
10 soutirée de la colonne de lavage, distillée et recyclée en partie au moins vers la zone d'adsorption sélective et éventuellement en partie vers la zone de cristallisation.

Les figures 4 et 5 illustrent une cristallisation à deux étages, la température du second étage de cristallisation étant plus élevée que celle du premier étage. Selon la
15 figure 4, la première unité de cristallisation 50, à -20°C par exemple, reçoit la charge de cristallisation, (l'extrait distillé de l'adsorption), par la ligne 19. Sa pureté est d'environ 80%. On récupère par une ligne 51 des cristaux en suspension dans une liqueur mère qui sont séparés dans une première centrifugeuse 52. Une première liqueur mère contenant par exemple 40% de paraxylène est soutirée et recyclée au
20 moins en partie vers la zone d'adsorption 8 par les lignes 53 et 3 via les zones de traitement à la terre et de distillation, l'autre partie pouvant être recyclée vers la première cristallisation.

Les cristaux récupérés par une ligne 55 sont fondus dans une zone de fusion 58 et
25 introduits par une ligne 59 dans une seconde unité 70 de cristallisation opérant par exemple à 0°C. On récupère une suspension de seconds cristaux par une ligne 71 que l'on introduit dans au moins une seconde centrifugeuse 72 ou un filtre rotatif.

On récupère une seconde liqueur mère par une ligne 73, que l'on recycle au moins en
30 partie vers la première unité de cristallisation 50 et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation. On lave les cristaux séparés avec le solvant de désorption (toluène par exemple) utilisé comme solvant de lavage, que l'on introduit dans la centrifugeuse par une ligne 56 et un appoint 57 provenant de la ligne 17 notamment et on soutire une liqueur de lavage 74 que l'on recycle au moins en partie
35 vers la première unité de cristallisation 50 et/ou vers la seconde unité de

cristallisation 70 après l'avoir éventuellement distillée. On aurait pu aussi la recycler vers l'unité de distillation du raffinat (étape b).

- 5 On récupère , par ailleurs, à partir d'une ligne 75 reliée à la centrifugeuse 72 les seconds cristaux que l'on fond complètement dans une zone de fusion 76 et on recueille par la ligne 77 du paraxylène fondu que l'on distille dans la colonne de distillation 60. Le toluène récupéré en tête est recyclé par la ligne 56 tandis que le paraxylène de très haute pureté est soutiré en fond de colonne par la ligne 61.
- 10 La centrifugeuse 72 aurait pu être remplacée par une colonne de lavage à contre courant. Dans ce cas, la seconde liqueur mère contenant du toluène de lavage peut être distillée comme c'est le cas avec un seul étage avant d'être recyclée, et le toluène de lavage renvoyé vers la colonne de lavage.
- 15 La figure 5, illustre l'utilisation d'une colonne à contre-courant type colonne NIRO comme seconde zone de séparation et de lavage des seconds cristaux à la place de la centrifugeuse 72 de la figure 4 ou d'un filtre rotatif, et qui utilise comme solvant de lavage, non pas du toluène mais une partie du courant de paraxylène fondu. Selon cette figure 5, comprenant les mêmes organes que ceux de la figure 4, on récupère les
- 20 seconds cristaux en suspension dans la seconde liqueur mère par une ligne 71 en provenance de la seconde unité de cristallisation et on l'introduit dans la colonne NIRO 80 qui est alimentée en solvant de lavage par une partie du paraxylène fondu recueilli par une ligne 77a. On recueille par une ligne 75 des cristaux de paraxylène de très haute pureté que l'on fond dans la zone de fusion 76 et on récupère un courant de
- 25 paraxylène fondu par la ligne 77. La seconde liqueur mère à 70 % par exemple de paraxylène et la liqueur de lavage sont récupérées en même temps et sont recyclées au moins en partie vers la première unité de cristallisation 50 par une ligne 73 et éventuellement en partie vers la seconde unité de cristallisation.
- 30 Selon une autre variante non illustrée par les figures, le solvant de lavage peut être un solvant autre que le courant de paraxylène fondu et le solvant de désorption, par exemple du pentane. Dans ce cas, on distille le courant de paraxylène fondu, de façon à récupérer en tête du solvant de lavage que l'on recycle au moins en partie dans la
- 35 seconde zone de séparation et en fond, du paraxylène de très haute pureté, on distille la liqueur mère comprenant la liqueur de lavage avant de la recycler vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de

cristallisation si la seconde zone de séparation est une colonne de lavage à contre courant (colonne NIRO par exemple).

5 En revanche, si la seconde zone de séparation est une centrifugeuse ou un filtre rotatif, on recycle la liqueur mère vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation et on distille la liqueur de lavage avant de la recycler vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation.

10 Un recyclage des premiers cristaux en suspension 51a et des seconds cristaux en suspension 71a peut être envisagé, respectivement dans la première et dans la seconde zone de cristallisation.

15 Les figures 6 et 7 illustrent une cristallisation du paraxylène à deux étages, la température du second étage de cristallisation de la liqueur mère étant plus basse que celle du premier étage.

20 Selon la figure 6, la charge de cristallisation (l'extrait distillé de l'adsorption) est introduite par la ligne 19 dans la première unité de cristallisation 70 qui fonctionne vers 0°C. On récupère par une ligne 81 des premiers cristaux en suspension dans une première liqueur mère, qui sont séparés dans au moins une première centrifugeuse 82, lavés par du toluène amené par une ligne 97 et récupérés par une ligne 84. La première liqueur mère contenant par exemple 70 % de paraxylène est introduite au moins en partie, par une ligne 83 dans la seconde unité de cristallisation 50 opérant à 25 -10° C. Une autre partie, peut être recyclée dans la première unité de cristallisation par une ligne 83a. On récupère par une ligne 85 des seconds cristaux en suspension dans une seconde liqueur mère, et on les sépare dans au moins une seconde centrifugeuse 86. On les recueille par une ligne 88 après les avoir lavés par du toluène que l'on a introduit par une ligne 98 dans la seconde centrifugeuse. La seconde 30 liqueur mère recueillie par la ligne 87 contient une fraction du toluène de lavage ; elle est recyclée au moins en partie vers la zone d'adsorption 8 via les zones de traitement à la terre et de distillation et éventuellement en partie par une ligne 87a vers la seconde unité de cristallisation.

35 Les premiers et seconds cristaux de paraxylène sont mélangés et introduits dans une zone de fusion 89. Une ligne 90 collecte le courant de paraxylène fondu que l'on

introduit dans une colonne de distillation 91 qui délivre, en fond, le paraxylène de très haute pureté et, en tête, du toluène que l'on recycle par une ligne 92 et que l'on mélange à un appoint de toluène apporté par une ligne 95 ou la ligne 18. Le mélange de toluène obtenu est introduit au moins en partie dans chacune des centrifugeuses 82 et 86, comme solvant de lavage.

La figure 7 reprend les mêmes organes et les mêmes références que la figure 6, sauf que pour l'étape de lavage des cristaux, on utilise comme solvant de lavage, du paraxylène fondu très pur récupéré à partir de la ligne 90. En effet, une partie au moins du paraxylène fondu très pur est prélevé par une ligne 91 et introduit dans la première centrifugeuse 82 et dans la seconde centrifugeuse 86 pour laver respectivement les premiers et seconds cristaux. La première liqueur mère et une première liqueur de lavage sont envoyées par la ligne 83 dans la seconde unité de cristallisation 50 tandis que la seconde liqueur mère et la seconde liqueur de lavage sont collectées par la ligne 87 pour être recyclées au moins en partie vers la zone d'adsorption 8.

On a décrit dans cette figure l'utilisation de centrifugeuses 82 et 86 pour séparer les cristaux des liqueurs mère et les laver mais on pourrait aussi bien les remplacer par des colonnes à contre courant, type colonne NIRO. Dans ce cas, les solutions respectives recueillies rassembleraient la liqueur mère et la liqueur de lavage provenant de chaque colonne.

La figure 8, illustre une autre variante du procédé à plusieurs étages de cristallisation, dans laquelle le paraxylène fondu de très haute pureté est recueilli à la sortie de la zone de cristallisation à haute température.

La charge de cristallisation (l'extrait distillé de l'adsorption) est introduite par la ligne 19 dans la première unité de cristallisation 70 qui fonctionne vers 0°C. On récupère par une ligne 81 des cristaux en suspension dans une première liqueur mère qui sont séparés par exemple sur une colonne NIRO 80, les cristaux récupérés par une ligne 84 étant fondus dans une zone de fusion 100. On recueille un courant de paraxylène fondu de très haute pureté par une ligne 101 que l'on prélève en partie grâce à la ligne 102 pour laver les cristaux dans la colonne NIRO. La première liqueur mère qui est soutirée de la colonne NIRO par la ligne 83 est introduite au moins en partie dans une seconde unité de cristallisation 50 opérant à une température de

-15°C par exemple. Une autre partie de cette première liqueur mère peut être recyclée par une ligne 83a et mélangée à la charge de la première unité de cristallisation.

- 5 De la seconde unité de cristallisation 50, on recueille par un ligne 85 une suspension de seconds cristaux dans une seconde liqueur mère que l'on sépare dans au moins une centrifugeuse 86 ou un filtre rotatif. On récupère par une ligne 87 une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers l'unité 8 d'adsorption via les zones de traitement à la terre et de distillation, une partie pouvant être recyclée aussi
10 vers la seconde unité de cristallisation 50 par un ligne 105 raccordée à la ligne 87.

Les seconds cristaux, une fois séparés, sont recueillis par une ligne 88 et fondus éventuellement dans une zone de fusion 103. Le paraxylène fondu est recyclé par une ligne 104 et mélangé à la charge de la première unité de cristallisation 70 pour être
15 recristallisé à la température de la première cristallisation.

La figure 9 représente une variante préférée du procédé à deux étages de cristallisation opérant avantageusement entre +5 et - 7° C pour le premier et entre -7 et -25° C pour le second.

- 20 La charge de cristallisation (l'extrait distillé de l'adsorption) est introduite par la ligne 19 dans une première unité de cristallisation 70. On récupère par une ligne 81 des premières cristaux en suspension dans une première liqueur mère qui sont séparés dans au moins une centrifugeuse 82 ou au moins un filtre rotatif. La première
25 liqueur mère recueillie par la ligne 83 est introduite au moins en partie dans une seconde unité 50 de cristallisation, une autre partie pouvant être recyclée vers la première unité de cristallisation 70. On recueille une seconde suspension de cristaux par une ligne 85 que l'on sépare dans au moins une centrifugeuse ou filtre rotatif 86. Une seconde liqueur mère est soutirée par une ligne 87 et recyclée au moins en partie
30 vers la zone d'adsorption 8 via les zones de traitement à la terre et de distillation, une autre partie pouvant être prélevée et recyclée vers la seconde unité de cristallisation par une ligne 87a raccordée à la ligne 87. Les premiers et seconds cristaux respectivement recueillis par des lignes 84 et 88 sont rassemblés et introduits dans au moins une colonne de lavage 110 type colonne NIRO où ils sont lavés par un solvant
35 de lavage. On recueille des cristaux de paraxylène par une ligne 111 qui sont fondus complètement dans une zone de fusion 112 et on soutire un courant de paraxylène de

très haute pureté. Une partie du courant de paraxylène est prélevé par une ligne 114 et introduite comme solvant de lavage dans la colonne 110. La liqueur de lavage recueillie dans la colonne est recyclée au moins en partie vers la première unité de cristallisation.

5

Selon la figure 10, lorsque le solvant de lavage dans la colonne de lavage est le solvant de désorption (toluène) ou un autre solvant approprié comme le pentane, le courant de paraxylène fondu contenant une mineure partie de solvant peut être distillé dans une unité de distillation 117. Le paraxylène de très haute pureté est recueilli par une
10 ligne 118 tandis que la fraction légère comprenant le solvant de lavage est recyclée dans la colonne NIRO. Enfin, la liqueur de lavage soutirée par la ligne 15 et contenant du solvant est distillée dans une unité de distillation 120, le solvant est recyclé au moins en partie dans la colonne et la liqueur de lavage débarrassée de la majeure partie du solvant est recyclée au moins en partie vers la première unité de
15 cristallisation par la ligne 121.

Il a été mentionné pour une figure donnée le recyclage de la liqueur mère provenant d'un étage A de cristallisation dans ledit étage A ou d'un étage B dans ledit étage B. Il est bien entendu que ces recyclages peuvent s'appliquer pour toutes les figures.

20

De même, il est connu qu'une suspension de cristaux provenant d'un étage de cristallisation peut être recyclée vers cet étage et ce recyclage peut s'appliquer aussi à toutes les figures (81a et 85a).

25 On a souvent utilisé dans la description le terme d'une zone de séparation. Bien entendu, il s'agit d'au moins une centrifugeuse ou d'au moins un filtre rotatif ou d'au moins une colonne de lavage à contre courant par un solvant.

La zone de séparation où s'effectue le lavage des cristaux peut comprendre au moins
30 une centrifugeuse ou au moins un filtre rotatif. On a cependant remarqué qu'en utilisant, comme zone de séparation où s'effectue le lavage des cristaux au moins une colonne de lavage à contre courant, type NIRO par exemple et en particulier, avec une partie du paraxylène fondu très pur recueilli, en tant que solvant de lavage, on obtenait d'excellents résultats et on diminuait le coût des utilités.

35

Comme on l'a schématisé sur la figure 1, la liqueur mère provenant de l'unité de cristallisation 5b est recyclée vers l'unité d'adsorption 8. Dans le cas d'une cristallisation à deux étages ou à plusieurs étages, la liqueur mère provient de l'étage le plus froid de cristallisation après la séparation des cristaux de paraxylène (ligne 53, figure 5, ligne 87, figure 7 à 9). Les impuretés qui circulent dans la boucle du dispositif adsorption, cristallisation, isomérisation peuvent être des hydrocarbures oléfiniques, ainsi que des hydrocarbures paraffiniques et naphéniques ou autres composés oxygénés. Elles peuvent provenir notamment, aussi bien de la charge à traiter qui provient d'un réformage catalytique que de l'isomérisation. Ces impuretés circulent donc et peuvent se retrouver dans toutes les fractions et notamment dans l'extrait et donc dans la liqueur mère résultant de l'étape de cristallisation. Cette liqueur mère peut être introduite par une ligne 32 reliée à la ligne 3 et à la ligne 53 ou 87 dans au moins un réacteur 26 de traitement à la terre, avantageusement deux, disposé en amont et relié par une ligne 27 à l'unité d'adsorption 8. A cette ligne 32 peuvent être raccordées la ligne 1 contenant la charge à traiter et la ligne 2 contenant l'isomérat, les trois flux étant ainsi traités en mélange dans un réacteur unique 26.

Selon une autre variante, la charge 1 peut avoir été prétraitée dans un autre réacteur de traitement à la terre (non indiqué sur la figure). Il en est de même pour l'isomérat 2 qui peut aussi avoir été initialement prétraité après son passage dans l'unité de distillation 23.

Selon une variante préférée, la liqueur mère 3 peut être introduite directement dans la ligne 22 conduisant à l'unité de distillation 23 de l'isomérat, avant d'être traitée, en mélange avec l'isomérat distillé, dans le réacteur 26 de traitement à la terre. Cette variante permet d'éliminer sensiblement tous les composés les plus volatils non seulement de l'isomérat mais de la liqueur mère.

Lorsque l'unité de distillation est réglée pour délivrer aussi, en fond, une fraction supplémentaire contenant la majorité des composés lourds (hydrocarbures en C9+, aldéhydes, cétones), le traitement à la terre du mélange distillé comprenant l'isomérat et la liqueur mère s'en trouve substantiellement amélioré.

Une partie de la liqueur mère peut aussi être recyclée par une ligne 31 à l'effluent 27 du réacteur 26.

L'effluent du réacteur de traitement à la terre et éventuellement la liqueur mère de cristallisation 31 pouvant contenir encore des hydrocarbures lourds tels que des hydrocarbures à neuf atomes de carbone sont introduits par une ligne 27 dans une colonne à distiller 28 qui délivre, en fond de colonne (ligne 29), les impuretés indésirables et en tête un distillat correspondant à la coupe C₈ purifiée, que l'on introduit par la ligne 4 à l'unité d'adsorption 8. Une partie de la liqueur mère peut aussi être introduite dans la ligne 4 par une ligne 30.

Ces divers recyclages peuvent être combinés entre eux, lorsqu'il s'agit, par exemple, de réutiliser des équipements existants pour la distillation 23, le traitement à la terre 26 ou la distillation 28 et lorsque l'un de ces équipements est déjà opéré à son débit maximum ou bien encore lorsque l'on cherche à faire baisser la teneur en une impureté dans la boucle sans chercher à l'éliminer totalement. En d'autres termes, la liqueur mère de l'unité de cristallisation (étage le plus froid), véhiculée par la ligne 3 peut être en partie recyclée vers l'unité d'adsorption 8 soit directement au moyen de la ligne 30, soit indirectement au moyen des lignes 31, 32 ou 33.

De manière à contenir la teneur en constituants de volatilité intermédiaire du toluène (solvant de desorption) à un niveau tolérable, par exemple inférieur à 5 %, on effectue au moins une purge de toluène pollué par lesdits constituants au moyen d'une ligne 35 reliée soit à la ligne 17, soit à la ligne 14 soit à la ligne 11 collectant l'ensemble du solvant recyclé vers l'unité d'adsorption 8.

De plus, on peut effectuer une purge de la liqueur mère issue de la cristallisation si la teneur en constituants de volatilité intermédiaire y est trop forte. Cette purge est réalisée au moyen de la ligne 34 raccordée à la ligne 3.

La purge de toluène peut être compensée par un appoint de toluène. Étant donné que les sources les plus importantes de coupe C₈ aromatique (ligne 1a) proviennent du reformage catalytique, de la dismutation (disproportionnation) du toluène en benzène et xylène et de la transalkylation toluène - C₉ aromatique et que les effluents de ces unités dont il proviennent sont en partie généralement purifiés dans un train d'unités de distillation dont la colonne 28 peut faire partie, on peut utiliser au moins en partie comme source d'appoint de toluène, soit celui produit en tête (ligne 42) d'une colonne de distillation 40 de toluène en avant du réacteur 26 contenant la terre soit celui qui résulte du by-pass par une ligne 1b d'une partie au moins de la charge (ligne 1) que

l'on mélange à l'effluent de fond de la colonne 40 soit celui qui est introduit dans la charge purifiée (ligne 1) par le déréglaqe de la colonne 40 qui permet de laisser passer dans la coupe C8 la proportion voulue de toluène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone dite d'enrichissement adaptée à enrichir une première fraction en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction dans une zone dite de purification par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de purification comprenant au moins deux étages (50, 70) de cristallisation à haute température, et avantageusement entre +10 et -25°C.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est au moins une zone de cristallisation à très basse température dans laquelle est introduite la charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone qui délivre, après une étape de séparation, un liquide que l'on isomérisé dans une zone d'isomérisation et des cristaux que l'on fond qui sont une partie au moins de ladite première fraction.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est une zone (8) d'adsorption sélective contenant un adsorbant zéolithique dans laquelle est introduite la charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone, on réalise une adsorption sélective de la charge, en présence d'un solvant de désorption, on récupère ladite première fraction (9, 19) enrichie en paraxylène et une seconde fraction (10, 15) appauvrie en paraxylène, on isomérisé ladite seconde fraction dans une zone (21) d'isomérisation contenant un catalyseur d'isomérisation dans des conditions adéquates pour produire un isomérat contenant du paraxylène et on recycle (2) au moins en partie l'isomérat vers la zone d'adsorption.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel une partie au moins de la liqueur mère résultant de l'étage le plus froid de la zone de purification est recyclée vers la zone (8) d'enrichissement.

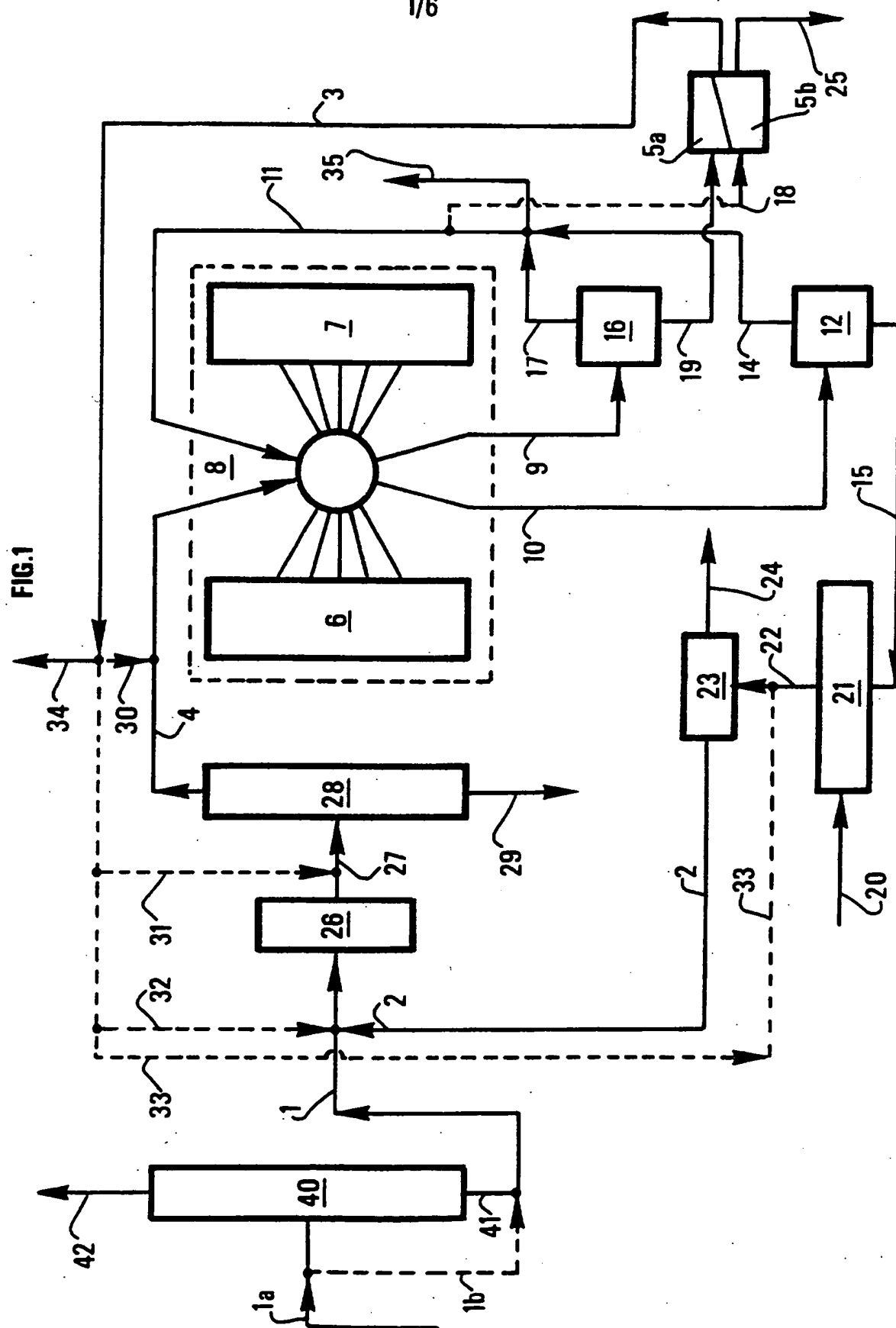
5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est au moins une zone de dismutation de la charge consistant essentiellement en toluène produisant un effluent contenant du benzène et des xylènes et qu'on distille pour le débarrasser du benzène et du toluène n'ayant pas réagi.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la zone de purification comprend une première cristallisation réalisée à une température T1 et une seconde cristallisation à une température T2, supérieure à T1.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on effectue (figures 4 et 5) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène dans une première zone (50) de cristallisation à une température T₁, on récupère une suspension (51) de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (52) de séparation, on récupère une première liqueur mère (8), on fond (58) les premiers cristaux séparés et on les cristallise dans une deuxième zone (70) de cristallisation à une température T2 supérieure à T₁, on récupère une suspension (71) de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (72) de séparation, on lave les seconds cristaux avec un solvant de lavage approprié dans la seconde zone de séparation, on récupère une liqueur de lavage, on recycle au moins en partie la seconde liqueur mère (73) et une partie au moins de la liqueur de lavage vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation et on fond (76) complètement les seconds cristaux de paraxylène de façon à obtenir un courant (77) liquide de paraxylène fondu.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la zone de purification comprend une première cristallisation réalisée à une température T1 et une seconde cristallisation à une température T2 inférieure à T1.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figures 6 et 7) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène dans une première zone (70) de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension (81) de premiers cristaux de paraxylène dans

- une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on lave éventuellement les premiers cristaux avec un solvant de lavage dans la première zone de séparation, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension (85) de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on lave les seconds cristaux avec le solvant de lavage approprié dans la seconde zone de séparation, on récupère une seconde liqueur mère (87), on mélange les premiers et les seconds cristaux de paraxylène, on les fond (89) complètement et on récupère un courant (90) de paraxylène fondu.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figure 8) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène et de cristaux éventuellement fondus recyclés provenant d'une seconde cristallisation ci-après, dans une première zone (70) de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension (81) de cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on lave lesdits cristaux dans ladite première zone, on les fond (100) et on récupère un courant de paraxylène fondu, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère (83) dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on récupère une seconde liqueur mère (87), on fond (103) éventuellement les seconds cristaux et on recycle les cristaux éventuellement fondus vers la première zone de cristallisation pour les recristalliser avec la fraction enrichie en paraxylène à la température T1.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figure 8) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène et de cristaux éventuellement fondus recyclés provenant d'une seconde cristallisation ci-après, dans une première zone (70) de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension (81) de cristaux de paraxylène dans une première

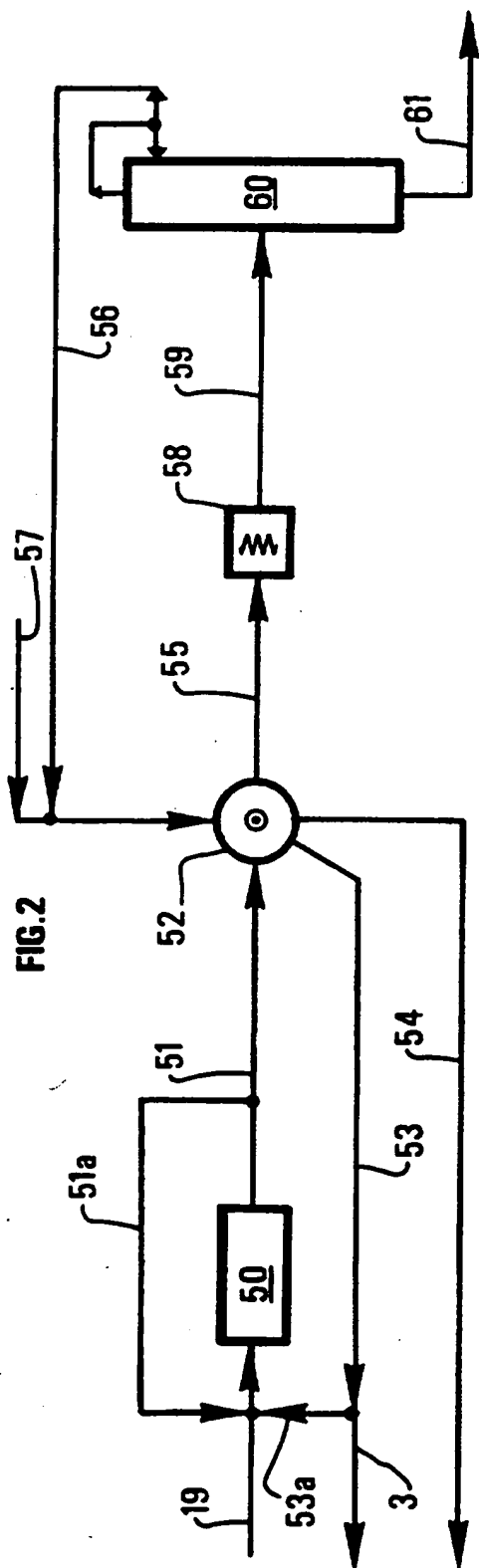
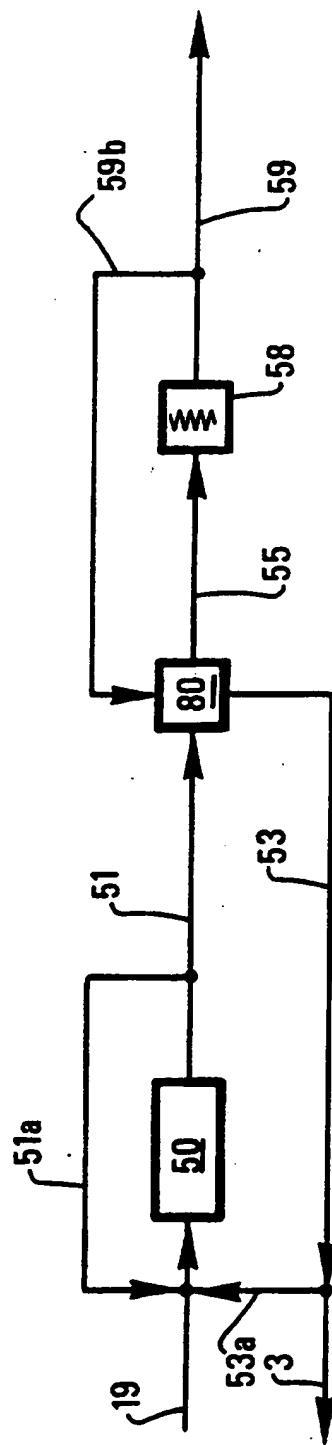
liqueur mère, on sépare les cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on lave lesdits cristaux dans ladite première zone, on les fond (100) et on récupère un courant de paraxylène fondu, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère (83) dans une
5 seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on récupère une seconde
10 liqueur mère (87), on fond (103) partiellement les seconds cristaux et on recycle les cristaux en suspension vers la première zone de cristallisation pour les recristalliser avec la fraction enrichie en paraxylène à la température T1.

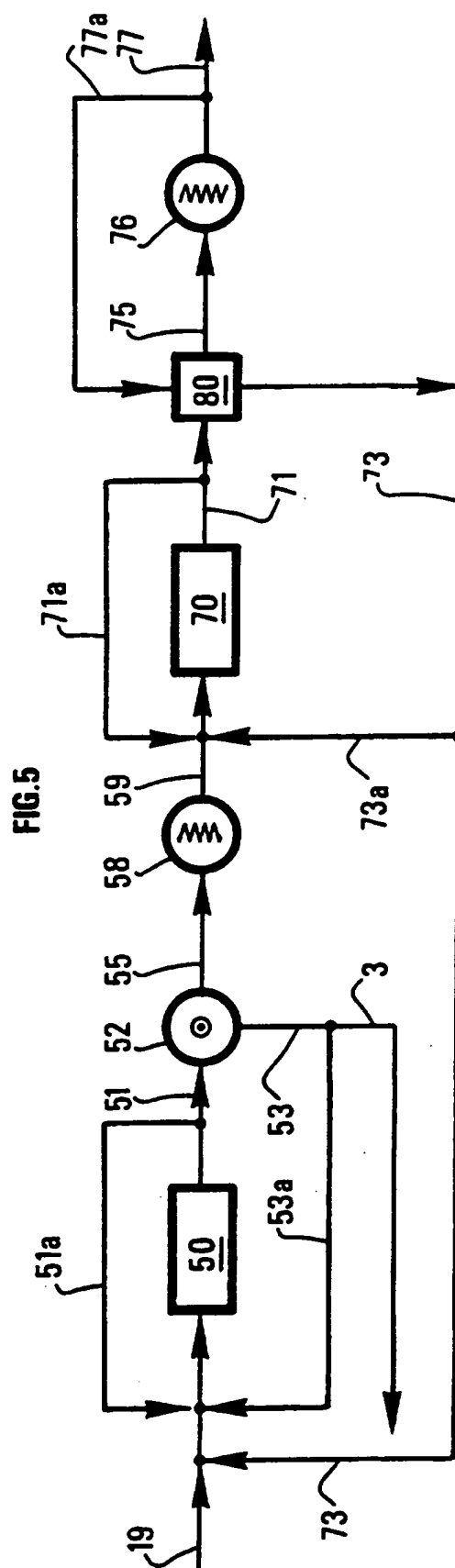
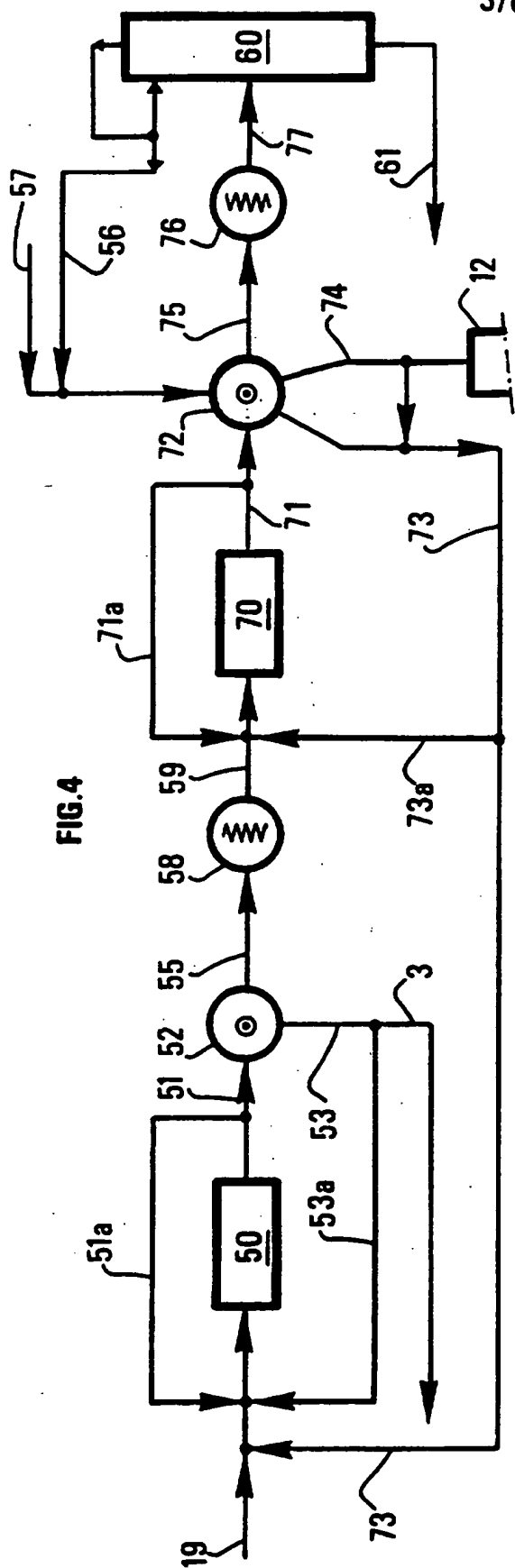
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figure 9 et 10) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène dans
15 une première zone de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2
20 inférieure à T1, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on récupère la seconde liqueur mère, on récupère les premiers cristaux et les seconds cristaux et on les lave dans au moins une zone (110) de séparation et de lavage à contre courant avec un solvant de lavage approprié, on récupère d'une part une liqueur (115) de lavage qui est
25 recyclée au moins en partie vers la première zone (70) de cristallisation, on récupère d'autre part des cristaux de paraxylène, on les fond complètement dans une zone de fusion (112) et on recueille un courant de paraxylène fondu.

1/6



2/6

**FIG. 3**



4/6

FIG.7

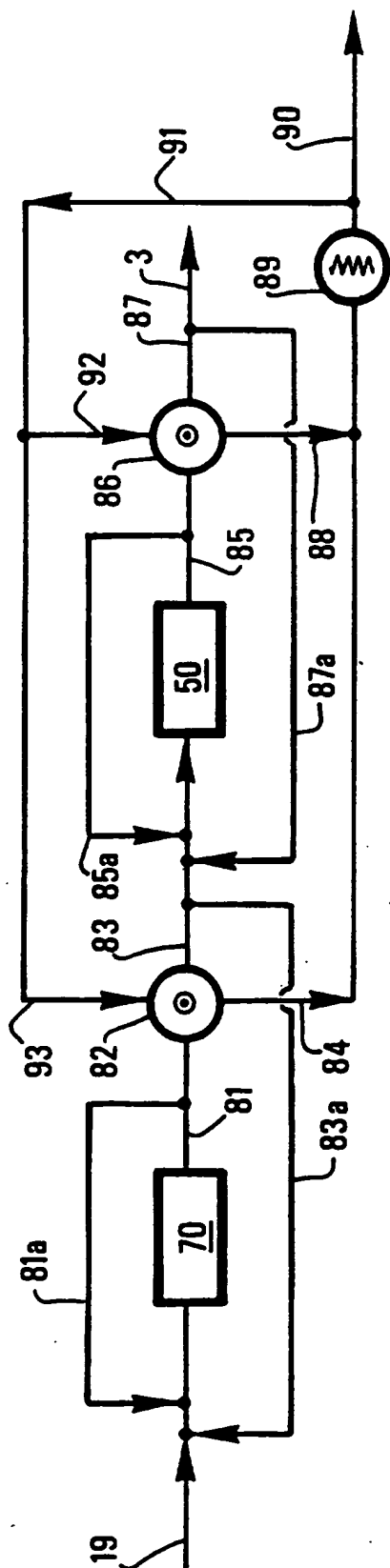
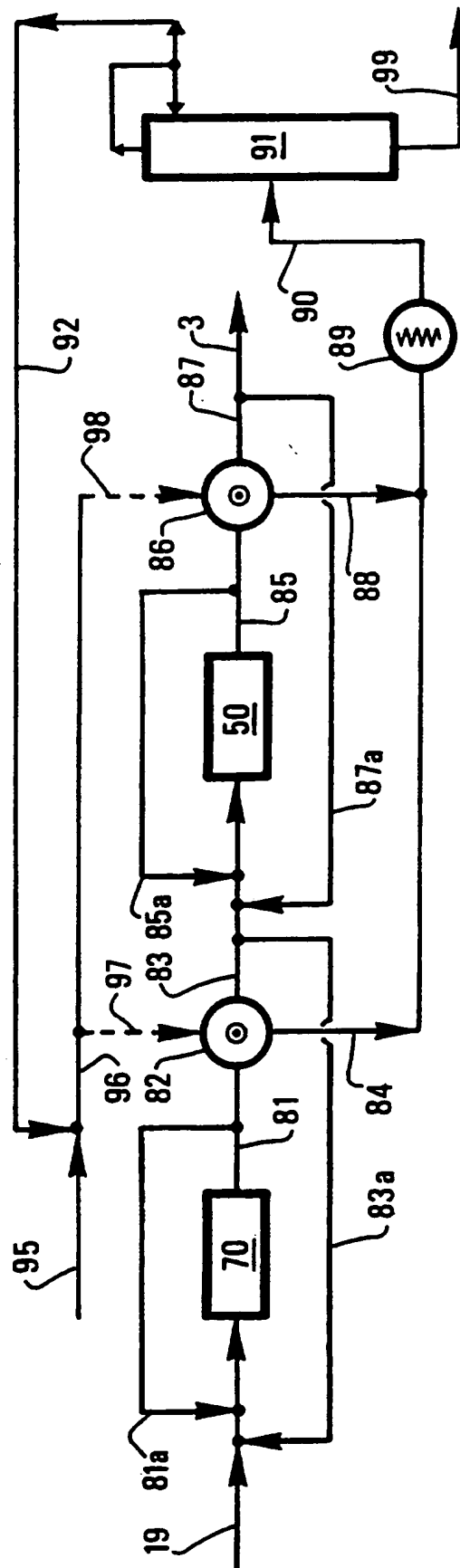
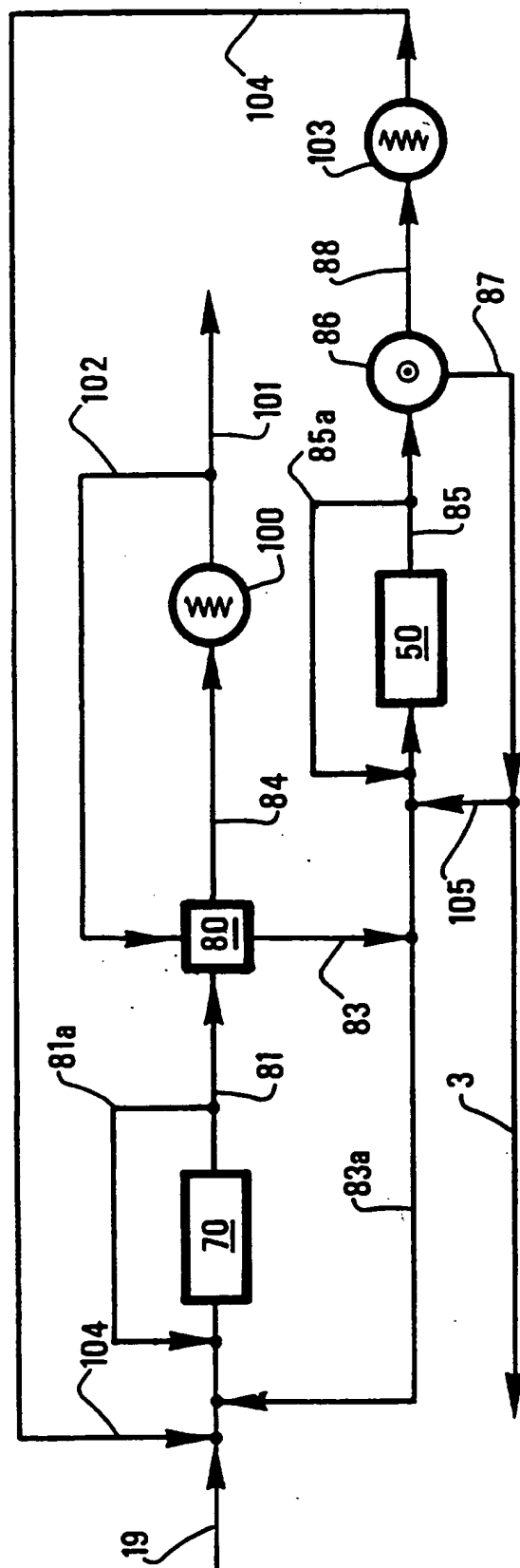


FIG.6



5/6

FIG. 8



6/6

FIG.9

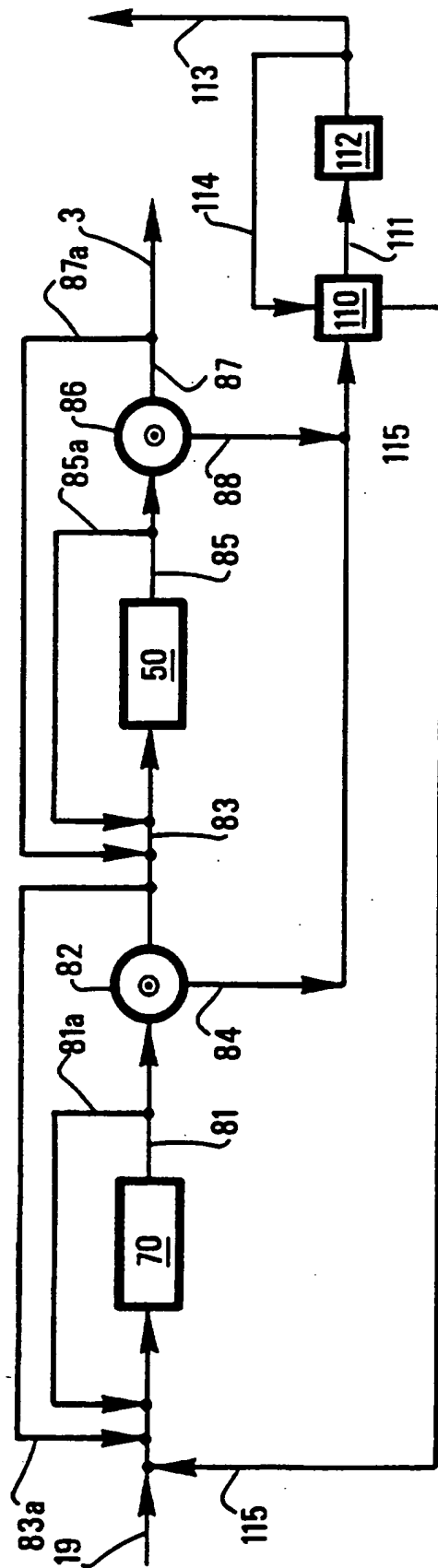
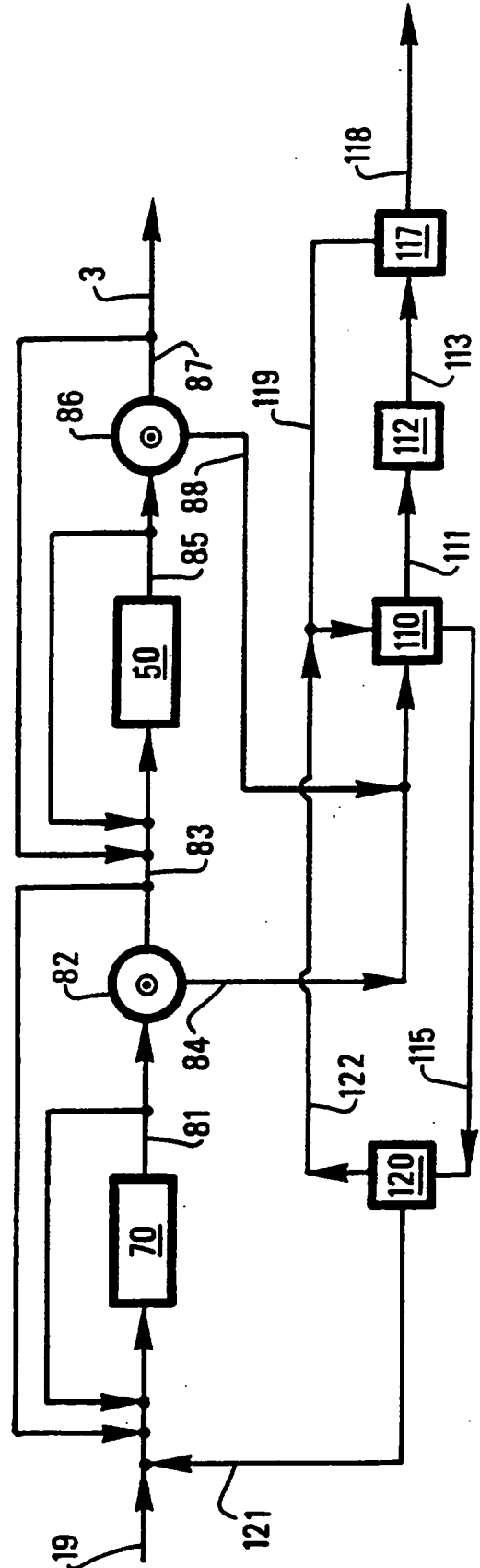


FIG.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C15/08 C07C7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 329 061 (SWIFT) 12 July 1994 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1996

Date of mailing of the international search report

25.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

Information on patent family members

PCT/FR 95/01739

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém. Internationale No
PCT/FR 95/01739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C15/08 C07C7/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------

A	US,A,5 329 061 (SWIFT) 12 Juillet 1994 cité dans la demande -----	
---	-------------------------------------------------------------------------	--

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *B* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25.03.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patulaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 95/01739

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5329061	12-07-94	AUCUN	